



?-N-As 族化合物半導体の結晶成長と欠陥構造

著者	森 貴洋
号	50
学位授与番号	3569
URL	http://hdl.handle.net/10097/37237

氏 名	もり たかひろ 森 貴 洋
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成18年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	III-N-As 族化合物半導体の結晶成長と欠陥構造
指 導 教 員	東北大学教授 八百 隆文
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 八百 隆文 東北大学教授 柳原 美廣 東北大学教授 松岡 隆史 東北大学助教授 宮寄 博司 技術戦略企画調査官 安田 哲二 (産業技術総合研究所)

論文内容要旨

III-N-As 系化合物半導体はベースとなる III-As 系化合物半導体に僅か数%の窒素を添加した材料であり、光通信用途半導体レーザーにおける活性層材料として注目を集める材料である。近年では 1.3 μm 帯 III-N-As 系発光デバイス実用化の報告も多数見られている。現在 1.55 μm 帯への応用を睨んでおり、パルス発振が達成された旨の報告もある。

この材料を材料工学の立場から見ると、III-N-As 系化合物半導体は準安定混晶として存在しており、本来一般に用いられる薄膜作成環境下では相分離を起こすと予想される材料である。GaAs に対する GaN の溶解を考えた場合、格子定数差モデルによって予想される相分離の臨界温度は 15,000 $^{\circ}\text{C}$ にも達する。熱力学的には薄膜を形成する基板と疑似格子整合することによって導入される歪エネルギーが混合のエンタルピーを補償することで一般の環境下においても形成可能となる旨が示唆されているが、薄膜形成の舞台となる表面に関する知見は未だ得られておらず、またそのために窒素原子の取込過程に関する議論も想像の域を出ない状況にある。III-N-As 系に見られる特異な欠陥構造はその成長過程に起源を持つ可能性もあり、これらの知見を得ることは III-N-As 系化合物半導体薄膜の理解に有意である。

本研究は以上の背景を受けて、分子線エピタキシー法における III-N-As 系化合物半導体薄膜の成長表面および成長過程を理解することを目的としたものである。成長表面および成長過程を理解するためには III-N-As 系の最も基本である GaNAs について反射率差分光法によるその場観察を行った。また、成長表面と欠陥の関係については窒素添加の影響であるとされる GaNAs における欠陥および GaInNAs におけるクラスター構造について研究を行った。

以下に本論文の内容を述べる。

第1章では、まず III-N-As 系化合物半導体の応用事例と応用展開上の問題点についてまとめ、また結晶工学から見た III-N-As 系化合物半導体の特殊性とこれまでに明らかになっている事項をまとめて本研究の背景を述べた。その背景を受けて、本研究の目的として第一に成長表面における諸現象と成長機構を明らかにすること、第二に成長機構と欠陥導入機構との関係性を議論することで表面制御によって解決できる欠陥とできない欠陥を明確にし、欠陥解消の指針を与えることを挙げた。

第2章では、本研究で用いた実験手法について述べた。

第3章では、まず第一の目的である成長表面における諸現象を明らかにするために、GaNAs 成長表面の反射率差分光法によるその場観察を行った結果について述べた。ここで得られた結果は3点ある。1つ目としては、As₄/Ga 圧力比および成長温度を変化させて得られた反射率差スペクトルは3つに分類することができ、ここから GaNAs(2×4)成長表面が3つの相を持つことがわかった。それら3つの相は窒素濃度によって変化するのではなく、表面 As 被覆率によって支配されていた。2つ目に、GaNAs 成長表面構造について検討を行った。その表面構造は、窒素原子の付着を除いて、GaAs-(2×4)構造と大きな変化はないと考えられる。窒素の表面第1層目への付着状態としては、バックリングを伴った As-N ダイマーモデルを提案した。このモデルを用いることで窒素原子の表面での振る舞いが矛盾無く説明できたわけだが、その中でも重要なポイントは表面に付着した窒素の濃度がバルク窒素濃度と同程度の数%程度であるという点にあり、これが3つ目の結果である。これまでに仮説として挙げられていた N-N ダイマーによる付着でも、また表面における高濃度窒素原子の存在でもないことを実験的に証明して見せたことは意義が大きい。

第4章では、前章で実験的に明らかにされた成長表面における諸現象の理論的な裏付けと、成長機構に関する知見を得るために、前章で得られた反射率差分光スペクトルの理論検討を行った結果について述べた。前章で提案されたバックリングを伴った As-N ダイマーモデルは構造安定化計算においても支持され、反射率差スペクトルが示した窒素添加による強度減少は As 孤立電子対軌道の s-like 化が引き起こすことが確認された。As-N ダイマーの電荷密度分布についても検討し、バックリング構造によって引き起こされると考えられた As 原子方向への電荷移動は見られず、電気陰性度差が示すとおり N 原子側に電荷が偏在した状態であった。これは電荷移動に伴うエネルギー利得よりも歪エネルギーによる利得が大きいため起こると解釈された。成長機構に関する議論では、表面に付着した窒素原子が表面直下に移行する遷移時間は成長速度に比べて十分に長いことを示唆した。

第5章では、表面制御による GaNAs における点欠陥解消の可能性を探るべく、成長表面と欠陥密度との関係性に関する研究を行った結果について述べた。欠陥評価についてはラザフォード後方散乱法を用いて行った。まず点欠陥構造の詳細について記述したが、点欠陥というよりもむしろ原子変位によって非発光センターが生じていると解釈した方がよいことが明らかとなった。またその導入機構には成長機構が強く影響していることが示唆され、一つの方針として表面 As 被覆率が高い状態で成長することが欠陥導入抑制の指針となることを示した。

第6章では、表面制御による GaInNAs クラスター構造解消の可能性を探るべく、成長表面とクラスター構造との関係性について研究を行った結果について述べた。クラスター構造の詳細は拡張 X 線吸収微細構造測定によって調べられたが、成長機構との強い相関はみられなかった。これは成長機構と関係がないといってしまうこともできるが、GaInNAs 成長表面は In 濃度に強く支配され成長温度などによっては変化しにくい表面であることから、現段階では無関係と言い切ることができないことを結論とした。

以上の結果を総括すると、まず本研究の第一点目の意義としては III-N-As 系化合物半導体の薄膜成長表面および成長機構についての知見を得たこと、第二点目としては成長表面の制御によって抑制できる欠陥種とできない欠陥種を明確にし、抑制できる欠陥種については欠陥減少へ向けての指針を与えたことが挙げられる。成長表面についてはその知見の重要性にも関わらず、これまでの研究では明らかにで

きなかった点であり、これを明らかにした意義は大きい。

本研究では、III-N-As 系化合物半導体の薄膜成長に対して新たな知見を与えることができた。III-N-As 系では窒素添加によって生じる他の III-As 系には見られない現象が確認されている。その起因を探る上でも成長機構の理解は不可欠で、これまでに熱力学的な見地から結晶の安定性に関する知見が得られており、また本研究の結果によって微視的な描像が与えられた。しかしながら成長機構に関する他の課題として、kinetic な表面モデルが残されている。原子取込の速度方程式で表されるこのモデルは結晶成長の基本的事項ではあるが未だに GaNAs については決定打となるモデルが提案されていない。それは表面での窒素原子の振る舞いが明らかではなかったためにモデルが与えられなかったという側面が強く、この問題の解決においても本研究を通して明らかにされた知見が役に立つことと考えられる。

得られた知見は III-N-As 系化合物半導体薄膜形成機構の微視的描像を与えるものであり、これまで理解の進んでいなかった同薄膜の動的成長機構について明らかにしたものである。

論文審査結果の要旨

III-N-As 系化合物半導体はベースとなる III-As 系化合物半導体に僅か数%の窒素を添加した材料であり、光通信用途半導体レーザーにおける活性層材料として注目を集める材料である。準安定混晶であるこの材料系については、デバイス応用の観点からだけではなく材料工学の立場からも現在盛んに研究が行われている。著者は III-N-As 系の基本材料である GaNAs の分子線エピタキシ成長時の薄膜形成機構と表面構造について明らかにし、また形成機構と欠陥構造との関係性についても議論を行っている。本論文はこれらの研究成果を取りまとめたもので、全 7 章からなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、研究で用いた実験装置とその原理について述べている。

第 3 章では、反射率差分光法を用いて GaNAs 薄膜成長時の表面状態をその場観察した実験結果について述べている。本章では一般的な成長条件下における成長表面相が 3 つに分類できることが示され、それらは窒素濃度に依らず、表面砒素被覆率が異なっていることが示された。これは GaNAs 系では初めて明らかにされたものであり、高品質薄膜の作製という応用の観点から有益な知見である。また、本章では成長表面の再構成構造について、実験的な立場からの定性的な議論によって、構造モデルが示されている。GaNAs 表面の構造モデルは著者によって初めて提案されたものであり、窒素取込機構の理解が進んでいない現在、その突破口となりうる重要な知見である。

第 4 章では、前章で得られた結果の理論検討を行った結果について述べている。まず、前章で提案された GaNAs 表面の構造モデルが理論的にも支持されることが示されている。これは著者の提案する構造モデルの正当性を保証するものである。また、本章では表面への窒素取込機構についても議論しており、表面構造の安定性が窒素原子位置によって変化することを明らかにしている。これは薄膜形成機構の初期段階を理解する上で重要な知見となる。

第 5 章では、GaNAs 薄膜中の点欠陥と成長機構の関係性について述べている。第 3 章および第 4 章で得られた知見を用いて、表面制御による点欠陥密度減少が可能であることと、その欠陥導入機構が明らかにされている。

第 6 章では、GaInNAs 薄膜中のクラスター欠陥と成長機構の関係性について述べている。表面制御によってはマクロな相分離を抑制することが可能であることが示されている。

第 7 章は結論である。

以上、本論文は GaNAs 薄膜成長表面について反射率差分光法によるその場観察によって詳細な検討を行い、表面構造など III-N-As 系薄膜の成長機構を検討する上で重要な知見を多数明らかにしており、応用物理学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。